

非シリコン材料のMEMS応用

著者	杉本 真也
号	3116
発行年	2003
URL	http://hdl.handle.net/10097/8388

氏 名 すぎもと しん や
 授 与 学 位 杉 本 真 也
 学位授与年月日 博士(工学)
 学位授与の根拠法規 平成16年3月25日
 学位授与の根拠法規 学位規則第4条第1項
 研究科, 専攻の名称 東北大学大学院工学研究科(博士課程) 機械電子工学専攻
 学 位 論 文 題 目 非シリコン材料の MEMS 応用
 指 導 教 官 東北大学教授 江刺 正喜
 論 文 審 査 委 員 主査 東北大学教授 江刺 正喜 東北大学教授 桑野 博喜
 東北大学教授 田路 和幸 東北大学助教授 小野 崇人
 (環境科学研究科)

論文内容要旨

半導体製造技術をもとにするマイクロマシニング技術は、単結晶シリコンをマイクロメータオーダの形状分解能と加工量とで微細加工できるが、取り扱う対象が非シリコン材料の場合は、その加工性や応用面で問題を有する。また、マイクロマシニング技術を用いて炭素材料などの新規の材料を取り扱うことで、新規デバイスの創出が期待できる。本論文は、非シリコン材料として、耐熱材料である炭化珪素と窒化珪素とを、炭素材料としてカーボンナノチューブとカーボンナノコイルとを取り扱い、それらの材料の加工や合成法と MEMS への応用を行った成果をまとめたもので、全編 6 章よりなる。

第 1 章は、序論である。

第 2 章では、炭化珪素の微細加工法を提案し、その MEMS 応用について述べている。提案する方法は、マイクロマシニング技術で製作したシリコン製の型(シリコンモールド)に、炭化珪素(SiC)や炭素などを含む原料粉末を充填して、それを熱間等方加圧法(HIP)で反応焼結させる方法である。図 1 に本方法の工程を示し、以下に説明する。

- (1) フォトリソグラフィと深い反応性イオンエッチング(deep-RIE)とを用いて、シリコンモールドを製作する。
- (2) SiC や炭素などを含む原料粉末を、冷間等方加圧法を用いてモールドに充填する。続いて、モールド表面の余分な原料粉末を切削や研削で除去して、モールド表面を平坦化した後、複数のモールドどうしを接着剤で接合する。
- (3) HIP を用いて未焼結体を等方加圧しながら反応焼結させる。具体的には、窒化ボロン(BN)粉末で包んでガラス管に真空封入したモールドを、1500~1700°C、数百気圧程度のアルゴン雰囲気中で等方的に加圧する。この工程で、熔融したモールドのシリコンが未焼結体に含浸して、原料粉末のグラファイトと反応する。その結果、原料粉末に含まれていた SiC の周囲に新たな SiC が成長して、緻密な焼結体ができる。また、未焼結体の接合面にも炭化した接着剤と熔融シリコンとが反応して新たな SiC が成長するので、複数のシリコンモールドを用いた場合でも完全に一体化した焼結体ができる。
- (4) 焼結体の周囲に残留しているシリコンモールドをウェットエッチングで除去する。

この加工法には 2 つの特長がある。第 1 の特長は、フォトリソグラフィと RIE とを用いることで、2.5 次元形状のシリコンモールドを高精度に一括製作できることである。第 2 の特長は、モールドを接着剤で積層するだけで、複雑な 3 次元構造を有する SiC の微細構造体を製作できることである。図 2 に、この加工法で試作した直径 5mm の炭化珪素製マイクロロータを示す。シリコンモールドと焼結体との寸法差を調べた結果、この加工法で得られる焼結体の収縮率は 3%以下と小さいことがわかった。表 1 に反応焼結の条件を、表 2 に焼結体の室温での機械特性(詳細は第 4 章に記述)を示す。顕微鏡観察と X 線回折分析の結果から、①焼結温度が 1700°C と高い場合、シリコンモールドの熔融、熔融シリコンの圧粉体への含浸、熔融シリコンと炭素との反応が十分に進み、炭化珪素が生成したこと、②焼結体内部に、モールド起因の遊離シリコンが 30~40%程度残ることがわかった。また、遊離シリコンが存在するために、得られた焼結体の曲げ強度が、市販の反応焼結炭化珪素のそれ(表 2 の Reference)と比較して 70~80%と低下した。したがって、より良い焼結体を得るためには、原料粉末中の炭素量を増加する必要がある。

第3章では、窒化珪素の微細加工法を提案し、そのMEMS応用について述べている。提案する方法は、放電プラズマ焼結(SPS)を用いて密度制御を行ったシリコン粉末の仮焼結体を、所望の形状に精密機械加工した後、窒素雰囲気中で反応焼結させる方法である。以下に説明する。

- (1) ボールミルを用いて調整した原料のシリコン粉末を、焼結用ダイスの中にパンチで充填し、SPSを用いて円盤形状のシリコンの仮焼結体を作製する。このとき、シリコンの理論密度に対する仮焼結体の相対密度が70~80%になるよう、焼結条件を変化させて仮焼結体の密度を制御する。
- (2) 適当な大きさに研削、研磨した仮焼結体を、所望の3次元形状に精密に機械加工する。
- (3) 微細加工を施したシリコンの仮焼結体を、BN顆粒を充填したBNるつばにいて、窒素雰囲気中で数10気圧の圧力で、30時間かけて徐々に反応焼結させ、窒化珪素の微細構造体を得る。

この加工法には2つの特長がある。第1の特長は、SPSを用いてシリコンの仮焼結体の密度制御を行うことで、反応焼結後に緻密な窒化珪素を得ることができることである。第2の特徴は、シリコンの仮焼結体はシリコン粉末の圧粉体で多孔質なので、比較的安価な細径の超硬工具を用いて容易に微細加工ができることである。第3の特徴は、ニアネットシェイピングが可能な反応焼結を用いることで、焼結前の形状と寸法とを焼結後に保持できることである。図3に、この加工法で試作した直径が9mm、翼厚みが100 μ m、翼高さが500 μ mの3次元形状を有する窒化珪素製マイクロロータを示す。反応焼結の前後での寸法変化を調べた結果、この加工法で得られる焼結体の収縮率は1%以下と小さいことがわかった。図4に相対密度とSPSの温度との関係を示す。図5にSPSの温度に対する室温での焼結体の機械特性を、表3に焼結体の室温での機械特性を、それぞれ示す(詳細は第4章に記述)。図4から、①SPSの温度が高くなるにつれてシリコンの仮焼結体は緻密化すること、②反応焼結体の密度はSPSの温度の上昇とともに高くなるが、1300 $^{\circ}$ C付近で密度のピークを示した後に減少することがわかる。顕微鏡観察とX線回折分析の結果から、高温でSPSを行ったシリコンの仮焼結体は過剰に緻密化されるため、反応焼結時に内部まで雰囲気中の窒素が拡散されず、中心部分に未焼結のシリコンが残存することがわかった。この残存シリコンに起因して、高温でSPSを行って得た反応焼結体の曲げ強度が急激に減少したといえる(図5)。また、断面観察の結果、3.0 \times 3.0mm²以下の断面を有するシリコンの仮焼結体に対して提案する微細加工法は有効であることがわかった。

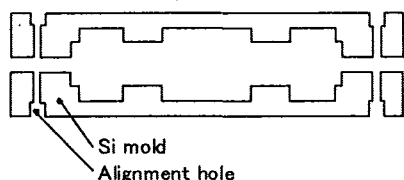
第4章では、第2章と第3章とで提案した微細加工法で作製した、炭化珪素と窒化珪素の焼結体の、焼結性と機械的特性について、実験的に評価し加工法の改良点について検討した。

第5章では、カーボンナノコイル(CNC)の形態観察と分析と、そのMEMS応用について述べている。炭素源としてアセチレンを、キャリアガスとしてアルゴンを、成長触媒として鉄(Fe)とITOとを用いて、図6に示す化学気相成長装置で、基板上にCNCを730 $^{\circ}$ Cで合成した。その走査型電子顕微鏡(SEM)像を図7、図8に、透過型電子顕微鏡(TEM)像を図9にそれぞれ示す。CNCの先端(基板と反対側)には必ず成長触媒が存在し(図7中の矢印)、成長時に水素を添加することでコイル径が減少した(図8)。得られたCNCは様々な形状(コイル径:100~500nm, 線径:50~250nm, ピッチ:100~700nm)を有し、少なくとも2本以上の炭素繊維が同じまたは異なる線径、コイル径、ピッチで螺旋状に巻き、全体としてコイルを形成している(図9(a))。また、繊維は部分的に結晶質だが、大部分はアモルファスであった。エネルギー分散型X線分光(EDX)分析の結果から、成長触媒はFe, In, Sn, O, Cを組成にもつ共晶であり、また、コイルの先端に近い部分(図9(b)矢印①)はFeの含有率が高く、遠い側(図9(b)矢印②)はFeよりもITOの成分が支配的であることから(図10)、FeがCNCへ炭素を供給しITOがコイル化を促進すると考えられる。CNCのMEMS応用として、1本のCNCからの電界電子放出現象を実験的に調べた。電解エッチングで作製したタングステン製針の先端にマウントした1本のCNCからの、電界放出現象を測定した結果を、図11に示す。CNCからの電界電子放出のしきい値電界は0.71V/ μ mであり、カーボンナノチューブのその約20~60%程度と低く、また、電界放出電流はナノチューブのその100~1000倍程度と大きい。また、CNCは水素に修飾されることで、その仕事関数が約40%程度減少し、電界放出しやすくなる(図12)。また、少なくとも72時間の連続的に安定した電界放出電流(\pm 10%)が得られ、電子源として利用が可能であると考えられる(図13)。

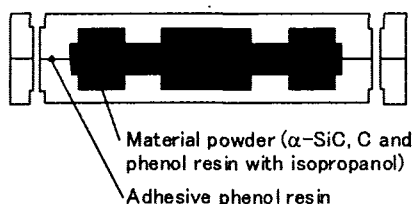
第6章は結論である。本論文の全体の結論は以下の通りである。

既存の微細加工技術が取り扱うのに困難である炭化珪素と窒化珪素の微細加工について、また、昨今取り扱われ始めた新規材料である炭素材料の合成と評価について、実験的に検討した。さらに、これらの非シリコン材料のMEMS応用として、3次元形状を有するミリメートルサイズの微細構造体を作製し、また電子源としての有効性を示した。

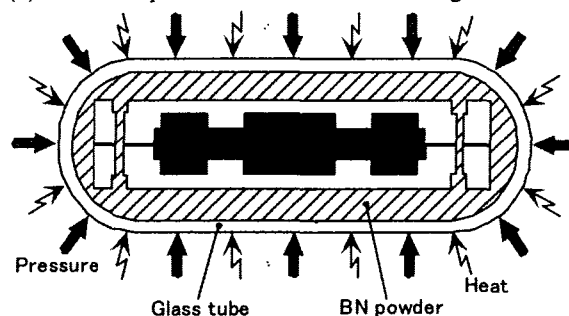
(1) Fabrication of Si mold



(2) Material powder packing and bonding



(3) Glass-encapsulation and reaction-sintering



(4) Sample release by wet etching

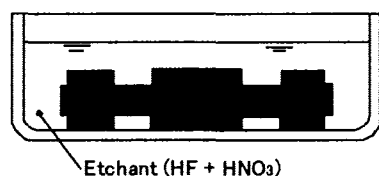


図1 炭化珪素微細加工法の工程

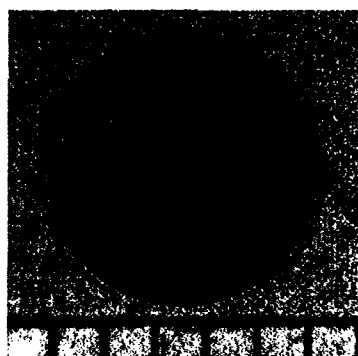


図2 炭化珪素製マイクロロータ(直径 5mm)

表1 炭化珪素の焼結条件

Experiment number	No.3
Materials	α -SiC :3.0g Graphite :1.5g Phenol resin:0.45g
Temperature	1700°C
Pressure	100MPa

表2 炭化珪素焼結体の機械特性(室温)

Experiment number	No.3	Reference
Density (g/cm^3)	2.92	3.10
Bending strength (MPa)	379	520
Vickers hardness (GPa)	25.6	24.5~34.3
Fracture toughness ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	3.6	3.7

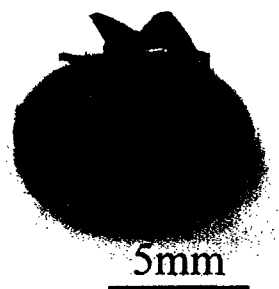


図3 窒化珪素製マイクロロータ
(直径:9mm, 翼厚:100 μm , 翼高:100 μm)

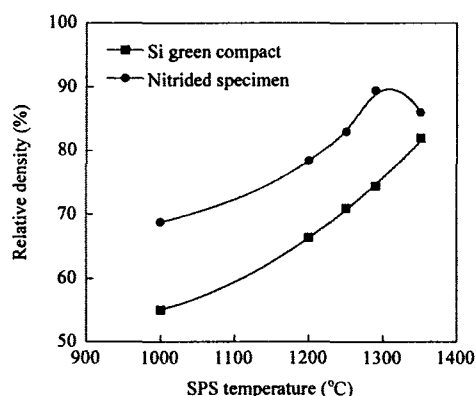


図4 相対密度と SPS 温度との関係

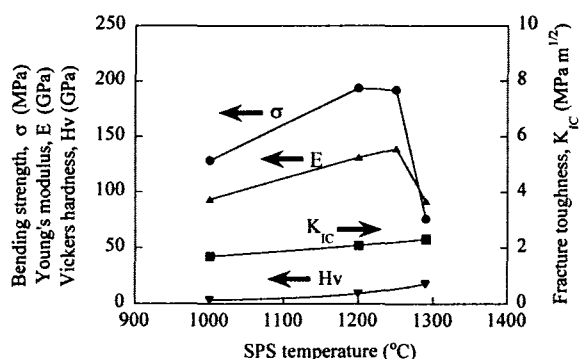


図5 窒化珪素焼結体の機械特性(室温)

表3 窒化珪素焼結体の機械特性(室温)

Temperature in SPS	1250°C	Reference
Density (g/cm^3)	2.52	2.4~2.8
Young's modulus (GPa)	131	157~216
Bending strength (MPa)	194	196~294
Vickers hardness (GPa)	9.02	8.82~10.8
Fracture toughness ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	1.93	3.6

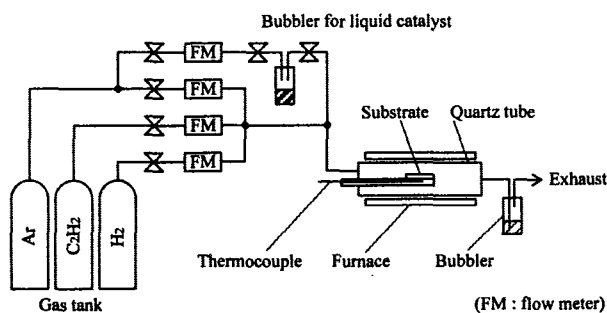


図 6 化学気相成長装置

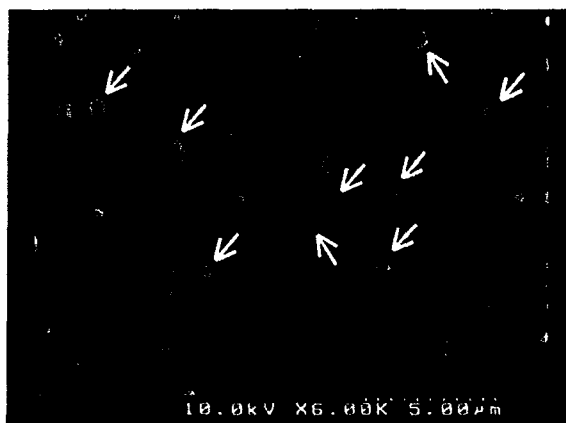


図 7 CNC の SEM 像(水素未添加)

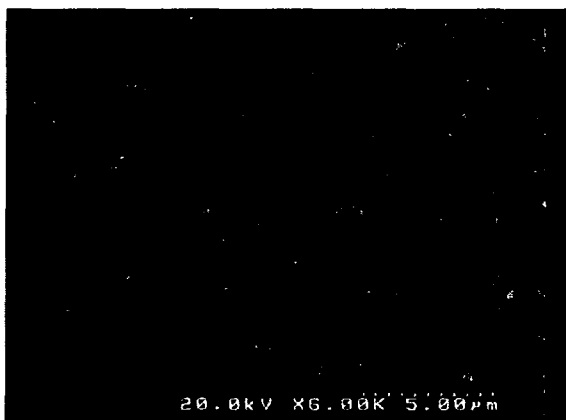


図 8 CNC の SEM 像(水素添加)

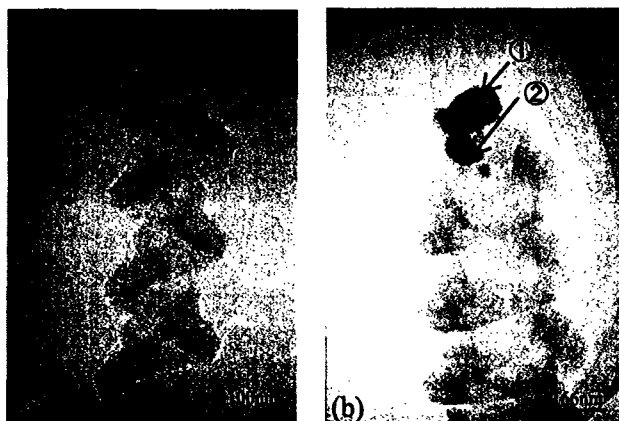


図 9 CNC の TEM 像

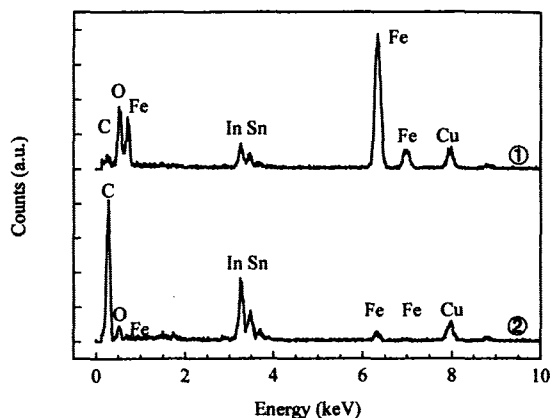


図 10 図 9(b)の矢印部の EDX 分析

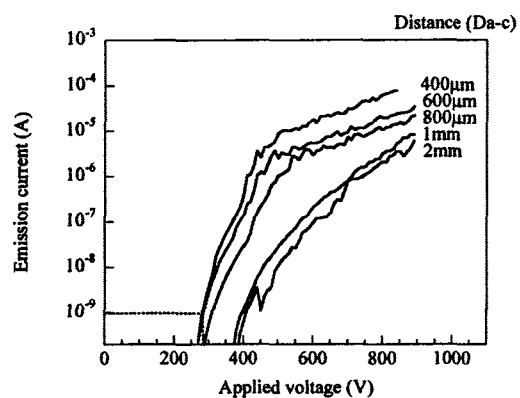


図 11 電流－電圧特性 (コイル径 20nm)

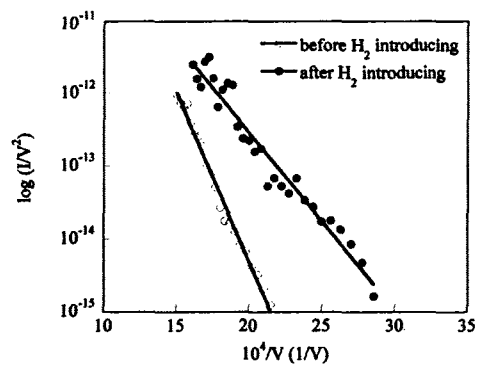


図 12 水素雰囲気での電界放出 (FN プロット)

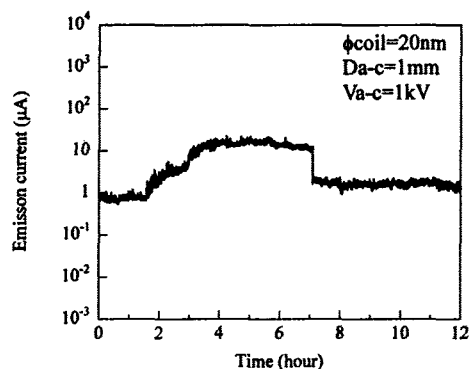


図 13 電界放出電流の時間変化 (12 時間まで)

論文審査結果の要旨

半導体製造技術をもとにするマイクロマシニング技術は、単結晶シリコンをマイクロメートルオーダーの寸法で微細加工できる。これに対し取り扱う対象が非シリコン材料の場合、新しい加工法の開発が必要とされているが、小形で高出力のエネルギー源としてのガスタービン発電器のような新規デバイスの創出が期待できる。またマイクロマシニング技術を新規炭素材料などへ適用することで、新しい電子放射源などへの展開ができる。

本論文は非シリコン材料として、耐熱材料である炭化珪素と窒化珪素、あるいは炭素材料であるカーボンナノチューブとカーボンナノコイルを取り上げ、それらの材料の加工や合成法と MEMS への応用を行った成果をまとめたもので、全編 6 章よりなる。

第 1 章は、序論である。

第 2 章では、炭化珪素の微細加工法を提案し、その MEMS 応用について述べている。提案する方法は、反応性イオンエッチング技術などのマイクロマシニング技術でシリコンの鋳型を形成し、それに炭化珪素の原料粉末を入れて、熱間等方加圧法により反応焼結させる方法である。最後に鋳型のシリコンを溶解除去することでミクロンオーダーの加工分解能を有する数ミリメートルサイズの炭化珪素部品を製作することができ、その炭化珪素の材料としての評価結果などから、この加工法の有効性を確認した。

第 3 章では、窒化珪素の微細加工法として、放電プラズマ焼結と精密機械加工、および反応焼結を組み合わせた方法を提案し、3 次元形状を有する数ミリメートルサイズの窒化珪素部品を作製している。放電プラズマ焼結で形成したシリコンの圧粉体を比較的安価な超硬工具で所望の形状に機械加工した後、窒素雰囲気中で加熱し窒化珪素にするもので、加工法を実験的に検討した結果、加工性や費用および時間の点で従来の加工法に比べて優れており、産業応用できる有効な成果と言える。

第 4 章では、第 2 章と第 3 章とで提案した微細加工法で作製した焼結体の焼結性と機械的特性について、実験的に詳細な評価を行い、加工法の改良点について検討している。

第 5 章では、カーボンナノチューブとカーボンナノコイルを化学気相成長で合成し、それを顕微鏡で形態観察し、分析により評価した結果について述べている。特に、ナノコイルは 2 本以上の炭素繊維が螺旋状に巻いた特異的な構造有することを示し、その MEMS 応用として 1 本のナノコイルからの電界電子放出現象を実験的に調べ、ナノチューブよりも優れた特性を有することを明らかにしている。このナノコイルを電子源とする電子ビームアレイはリソグラフィやデータストレージに応用できる。

第 6 章は結論である。

以上要するに本論文は、従来のマイクロマシニング技術があまり対象としてこなかった非シリコン材料の微細加工に着目し、新しい加工法や評価および応用を行い有効な成果を得たもので、マイクロマシニング工学ならびに機械電子工学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。